



TITLE:

有機金属触媒を用いる共役ジエン
類共重合ゴムの合成研究(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

伊良子, 光一

CITATION:

伊良子, 光一. 有機金属触媒を用いる共役ジエン類共重合ゴムの合成研究. 京都大学, 1976, 工学博士

ISSUE DATE:

1976-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/221000>

RIGHT:

氏 名	伊 良 子 光 一 い ら こ こう いち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 864 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	有機金属触媒を用いる共役ジエン類共重合ゴムの合成研究

論文調査委員 (主 査) 教授 古川 淳二 教授 熊田 誠 教授 三枝 武夫

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は第1部ブタジエンの重合方法の工業的改良について、第2部ブタジエンの共重合の新しい方法の開発についての基礎研究をまとめたもので9章よりなっている。

第1章はブタジエン-スチレン共重合体中のポリスチレンおよびポリブタジエンを抽出分離する新しい方法をのべている。即ち、粗重合物を *n*-ヘキサンで膨潤させた後、ジメチルホルムアミドでポリスチレンを抽出、ついでジオキサンでポリブタジエンを抽出し、それぞれおよび残った共重合体を定量する新しい方法を完成した。

第2章はブタジエンの重合後期に少量のスチレンおよび臭化第三ブチルを加え120~160℃に加熱し、分子量を倍增させるいわゆる分子量ジャンプ反応である。従来の方法に比べ、ゲルをほとんど生じない新しい方法であり、ニッケルと結合したポリマー末端のカップリング反応を応用したものである。

第3章はいわゆるアルフィオン触媒によるブタジエンの重合における新しい重合度調整剤の研究について述べている。従来のジヒドロナフタレンに代り、新たに鎖状の1,4ジエン特に安価に得られる1,4ヘキサジエンが有効であることを発見した。ブタジエン-スチレンやブタジエン-イソプレンの共重合にも調整剤として使用できる。

第4章は調整剤の作用機構を調べたもので、連鎖移動剤として働いていることを見出した。その連鎖移動定数を求め、これと調整剤の酸性度の量子化学的計算値とを比較したところ、 pK_a が26~33のものがよいことを見出した。これより大きいものは活性が小さく、小さいものは酸として安定すぎて再活性の能力がないためである。

第5章はチタンハライド-トリエチルアルミニウム系触媒によるブタジエンとイソプレンの共重合に関する研究である。 $TiCl_4$ 系ではイソプレン部分がシス1,4構造、 TiI_4 系ではブタジエン部分がシス1,4構造となり、単独重合のジエン構造がそのまま反映される。イソプレンの導入とともに生成ポリマーの重合度が低下することを見出した。

第6章は n -ブチルリチウムによるブタジエンとイソプレンとの共重合の研究で、単独重合ではイソプレンの方が速いにもかかわらず共重合ではブタジエンがまず重合し、後からイソプレンが重合しブロック重合が起ることを見出した。

第7章はニッケル化合物- $\text{BF}_3\text{-Et}_3\text{Al}$ 触媒でのブタジエンとイソプレンの共重合の研究で、耐カット性、引裂強度の高い共重合体を得ている。

第8章はコバルト化合物- $\text{BF}_3\text{-Et}_3\text{Al}$ 触媒による同様の研究であって、このときは高活性で共重合物を得るがイソプレン部分の1,4構造は少い。

第9章は置換共役ジエンとアクリロニトリルの交互共重合で、 $\text{EtAlCl}_2\text{-VOC}_2\text{Cl}_3$ 触媒で交互ポリマーを得ている。アクリロニトリルに対し、2,3-ジメチルブタジエンやクロロプレンはシス1,4構造、イソプレンや1,3-ペンタジエンはトランス1,4構造となることを見出した。これらは応力-歪曲線で著しく高い強度を示すことも見出した。

論文審査の結果の要旨

ブタジエンを主とする合成ゴムは数多く工業化されているが、新しい共重合体でさらにすぐれたものがつくられる。また、分子量やその分布を調整することも合成ゴムの改良には重要である。著者は有機金属触媒や重合度調整剤を研究して新しい方法をいくつか見出した。とくに分子量ジャンプ剤、アルフィン触媒重合の分子量調整剤の発見とその作用機構、イソプレンとブタジエンの共重合とシス-トランス構造の関係を Ti, Co や Li-触媒で調べた。また種々のジエンとアクリロニトリルの交互共重合体を得た。主な成果はつぎの通りである。

1. ブタジエン-スチレンの共重合ではホモポリマーも副生するが、ジメチルホルムアミドでポリスチレンを、ジオキサンでポリブタジエンを抽出分離できる。
2. ニッケル触媒によるブタジエンのシス重合において、少量のスチレンと臭化第三ブチルを重合の終期に加え、 120°C 以上に加熱すると分子量のジャンプが起る。カップリング反応による。
3. アルフィン触媒によるブタジエンの重合では重合度調整剤が必要である。従来のジヒドロナフタレンに代り、1,4-ヘキサジエンのような鎖状非共役ジエンが良いことを見出した。
4. 調整剤は一種の連鎖移動剤として働き、調整剤の酸性が $\text{p}K_a 26\text{--}33$ ぐらいのものがよい。酸性度の小さいものは能力なく、大きいものは連鎖移動を行うが再開の能力がない。
5. イソプレンとブタジエンの共重合で、 $\text{TiCl}_4\text{-Et}_3\text{Al}$ 触媒ではイソプレン部分がシス、 $\text{TiI}_4\text{-Et}_3\text{Al}$ 触媒ではブタジエン部分がシスとなり単独重合の性質がそのまま反映する。
6. ブチルリチウムによる共重合ではブタジエンがまず重合し、ついでイソプレンが重合する。単独重合ではイソプレンの方が速やかに重合する結果と対照的である。
7. ニッケル化合物- $\text{BF}_3\text{-Et}_3\text{Al}$ 触媒によるイソプレン-ブタジエンの共重合で、耐カット性、引裂強度の大きいゴムが得られた。コバルト化合物- $\text{BF}_3\text{-Et}_3\text{Al}$ 触媒でも高い収率で共重合体得られるがイソプレン部分のシス構造は少なくなる。
8. $\text{EtAlCl}_2\text{-VOC}_2\text{Cl}_3$ 触媒でアクリロニトリルと種々のジエンとの交互共重合体得られるが、2,3-ジメ

チルブタジエンやクロロプレンはシス1,4構造, イソプレンや1,3-ペンタジエンはトランス1,4構造となる。これらのゴムは強度が著しく高く, 応力-歪-強度曲線より見て配向を示している。

以上のように本論文はジエンの重合や共重合について新しい重合度調整剤や共重合体について多くの知見を与えたもので, 学術上工業上寄与するところが少なくない。

よって, 本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。